#### PATENT COOPERATION TREATY

	From the INTERNATIONAL BUREAU
PCT	То:
NOTIFICATION OF ELECTION (PCT Rule 61.2)	Assistant Commissioner for Patents United States Patent and Trademark Office Box PCT Washington, D.C.20231 ETATS-UNIS D'AMERIQUE
Date of mailing (day/month/year)	in its capacity as elected Office
06 April 2000 (06.04.00)  International application No. PCT/EP99/05640	Applicant's or agent's file reference  Le A 33 181-PC WA
International filing date (day/month/year) 04 August 1999 (04.08.99)	Priority date (day/month/year) 17 August 1998 (17.08.98)
Applicant  KLEINSTÜCK, Roland et al	
The designated Office is hereby notified of its election made  in the demand filed with the International Preliminary  16 February 20  in a notice effecting later election filed with the International Preliminary  16 February 20  was  was  was not  made before the expiration of 19 months from the priority of Rule 32.2(b).	Examining Authority on: 000 (16.02.00)  national Bureau on:
The International Bureau of WIPO	Authorized officer

34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

R. E. Stoffel

Telephone No.: (41-22) 338.83.38

ngan kanangan sakan Banan sakan sa 

•

•

# on 762 800 Translation

#### PATENT COOPERATION TREATY

RECEIVED

MAY 3 0 2007

## **PCT**

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT 1700

(PCT Article 36 and Rule 70)

8

Applicant's or agent's file reference  Le A 33 181-PC	FOR FURTHER ACTION		fication of Transmittal of International Examination Report (Form PCT/IPEA/416)			
International application No. PCT/EP99/05640	International filing date (a 04 August 1999 (					
International Patent Classification (IPC) or n C02F 5/10	lational classification and IP	C				
Applicant	BAYER AKTIENGES	SELLSCHAFT	Γ			
Authority and is transmitted to the a  2. This REPORT consists of a total of  This report is also accompany	pplicant according to Article  3 sheets, incl  nied by ANNEXES, i.e., she asis for this report and/or sh 607 of the Administrative Is	e 36.  uding this cover  ets of the descrip  eets containing r  nstructions under	tion, claims and/or drawings which have ectifications made before this Authority			
3. This report contains indications relat						
Basis of the report  II Priority  Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability  IV Lack of unity of invention  V Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement  VI Certain documents cited  VII Certain defects in the international application  VIII Certain observations on the international application						
Date of submission of the demand	Dat	e of completion (	of this report			
16 February 2000 (16.0			May 2000 (10.05.2000)			
Name and mailing address of the IPEA/EP	Aut	horized officer				
Facsimile No.  Telephone No.						

				5
•			<b>^</b>	
•				5
				,
				1
			· ·	

# Inter

... INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP99/05640

I. Basis of the report		
1. This report has been d under Article 14 are refe	lrawn on the basis of (Replacement)	sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.):
	national application as originally fil	
the descrip	iption, pages1-13	, as originally filed,
	pages	, filed with the demand,
	pages	, filed with the letter of,
	pages	, filed with the letter of
the claims	s, Nos. <u>1-7</u>	, as originally filed,
		, as amended under Article 19,
	Nos	, filed with the demand,
		, filed with the letter of,
		, filed with the letter of
the drawin	ngs, sheets/fig	, as originally filed,
<del></del>		, filed with the demand,
		, filed with the letter of,
		, filed with the letter of
2. The amendments have	resulted in the cancellation of:	
	ption, pages	
the claims,		
the drawin		
	gs, silvers/11g	<del></del>
3. This report has b to go beyond the	peen established as if (some of) the e disclosure as filed, as indicated i	e amendments had not been made, since they have been considered in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).
4. Additional observations	s, if necessary:	

2 . .

International application No.
PCT/EP 99/05640

v.	Reasoned statement under Article 3 citations and explanations supporting	5(2) with regard to novelty, ng such statement	inventive step or industrial app	licability;
1.	Statement			
	Novelty (N)	Claims	1-7	YES
		Claims		NO
	Inventive step (IS)	Claims	1-7	YES
		Claims		NO
	Industrial applicability (IA)	Claims	1-7	YES
		Claims		NO

2. Citations and explanations

#### Claim 1:

#### Novelty:

The prior art cited in the search report does not disclose the claimed combination (a)+(b)+(c) of Claim 1. WO-A-97/39078 (D1) discloses (a) and (b), but not (c);  $\overline{GB}$ -A-1 584 170 discloses (b) and (c), but not (a). Therefore the subject of Claim 1 is novel as per PCT Article 33(2).

#### Inventive step:

D1 is the closest prior art. With respect thereto, the problem of interest was to modify the water treatment media consisting of (a) and (b) such that the components remain stable over a long period of time, in order for their use in cooling circuits, specifically those having long dwell times, to be economically viable.

The examples from the application show that in the case of polyasparaginic acid and bleaching solution the addition of component (c), which establishes novelty, significantly diminishes the reaction between (a) and (b). The amount of residual oxidizing agent is thereby higher by a factor of up to 7 or above.

This teaching is not rendered obvious by the prior art.

Therefore, it appears that the subject of Claim 1 involves

•				
• ,			,	
			•	
				1
				ti da 🌉 📠

International application No.
PCT/EP 99/05640

À

an inventive step as per PCT Article 33(3).

#### Claims 2-7:

Claims 2-5 pertain to advantageous embodiments of the media according to Claim 1; Claims 6 and 7 pertain to the use of and a method for using the media according to Claim 1 in cooling circuits.

Therefore it appears that Claims 2-7 likewise meet the requirements of PCT Article 33(2) and (3).

· 

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTW<del>ESENS</del>

**PCT** 

DEUIN 13 WAY COOP

#### INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

	zeichei 33 18		Anmelders oder Anwaits C	WEITERES VORGEH		e Mitteilung über die Übers iufigen Prüfungsbericht (Fo	endung des internationalen ormblatt PCT/IPEA/416)
Intern	ational	es Ak	tenzeichen	Internationales Anmeldedatu	m(Tag/Mon	nt/Jahr) Prioritätsdatum (7	ag/Monat/Tag)
PCT	/EP99	9/05	640	04/08/1999		17/08/1998	
	national F5/10		entklassification (IPK) oder i	I nationale Klassifikation und IP	<	<b>1</b>	
Anme		KTIF	NGESELLSCHAFT e	t al			
בא	LITA			Cai,			
				fungsbericht wurde von de elder gemäß Artikel 36 übe		ernationale vorläufigen	Prüfung beauftragt
2. (	Dieser	BEF	RICHT umfaßt insgesamt	t 3 Blätter einschließlich di	eses Deck	platts.	
[	un	d/od	er Zeichnungen, die geä	ANLAGEN bei; dabei hand indert wurden und diesem chtigungen (siehe Regel 7	Bericht zug	runde liegen, und/oder	
	Diese	Anla	gen umfassen insgesam	t Blätter.			
3. [	Dieser	Beri	cht enthält Angaben zu f	folgenden Punkten:			
	1	$\boxtimes$	Grundlage des Berichts	\$			
	П		Priorität				
	Ш		Keine Erstellung eines	Gutachtens über Neuheit,	erfinderisc	ne Tätigkeit und gewerb	liche Anwendbarkeit
	IV		Mangelnde Einheitlichk	eit der Erfindung			
	٧	Ø		ig nach Artikel 35(2) hinsic arkeit; Unterlagen und Erkl			
	VI		Bestimmte angeführte	Unterlagen			
	VII			internationalen Anmeldung	=		
	VIII		Bestimmte Bemerkung	en zur internationalen Ann	neldung		
Datur	m der E	inrei	chung des Antrags	D	atum der Fe	tigstellung dieses Berichts	
16/0	02/200	00		1	0.05.2000		
		uftra	nschrift der mit der internatio gten Behörde:	onalen vorläufigen B	evollmächtig	ter Bediensteter	LICENSONS MICHAEL
	<u>@</u> )	D-8	opäisches Patentamt 0298 München +49 89 2399 - 0 Tx: 52365		irigoraki, l		(Van Sold And And Sold And Sold And Sold And Sold And And And And And And And And And An
1		Fax	: +49 89 2399 - 4465	-	ol Nr ±40.8	2399 8353	TO EDING . D.

			a
			•
		ſ	

## INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP99/05640

1. Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage (Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigefügt, weil sie keine Änderungen enthalten.): Beschreibung, Seiten: ursprüngliche Fassung 1-13 Patentansprüche, Nr.: 1-7 ursprüngliche Fassung 2. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen: ☐ Beschreibung, Seiten: ☐ Ansprüche. Nr.: □ Zeichnungen, Blatt: 3. Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)): 4. Etwaige zusätzliche Bemerkungen: V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und d r gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung 1. Feststellung

Neuheit (N)

Ja: Ansprüche 1-7

Nein: Ansprüche

Erfinderische Tätigkeit (ET)

Ja: Ansprüche 1-7

1-7

Nein: Ansprüche

Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)

Ja: Ansprüche

Nein: Ansprüche

2. Unterlagen und Erklärungen

si he B iblatt

			e v

#### Bez. Punkt V:

#### Anspruch 1:

#### Neuheit:

Der im Recherchen Bericht zitierte Stand der Technik offenbart nicht die beanspruchte Kombination (a) + (b) + (c) des Anspruchs 1.

WO-A-97/39078 (=D1) offenbart (a) und (b) aber nicht (c); GB-A-1584170 (=D2) offenbart (b) und (c) aber nicht (a).

Der Gegenstand des Anspruchs 1 ist daher neu im Sinne von Art. 33(2) PCT.

#### Erf. Tätigkeit:

Nächstliegender Stand der Technik ist D1. Demgegenüber bestand die Aufgabe darin, die aus (a) und (b) bestehende Mittel zur Wasserbehandlung derart zu modifizieren, daß die Komponente über lange Zeit hinweg stabil bleiben, so daß der Einsatz auch in Kühlkreisläufen, speziell in solchen mit längeren Verweilzeiten, wirtschaftlich vertretbar wird.

Die Beispiele der Anmeldung zeigen im Fall von Polyasparaginsäure und Bleichlauge, daß der Zusatz von der neuheitsbegründeten Komponente (c) die Reaktion zwischen (a) und (b) wesentlich reduziert. Damit sind die Restgehalte an Oxidationsmittel im Faktor bis über 7 höher.

Diese Lehre wird durch den zitierten Stand der Technik nicht nahegelegt.

Dem Gegenstand des Anspruchs 1 scheint daher eine erfinderische Tätigkeit im Sinne von Art. 33(3) PCT ebenfalls zugrunde zu liegen.

#### Ansprüche 2-7:

Die Ansprüche 2-5 betreffen vorteilhafte Ausgestaltungen der Mittel gemäß Anspruch 1; Ansprüche 6 und 7 betreffen die Verwendung bzw ein Verfahren durch Einsatz der Mittel gemäß Anspruch 1 in Kühlkreisläufen.

Ansprüche 2-7 würden daher auch die Erfordernisse des Artikels 33(2), 33(3) PCT erfüllen.

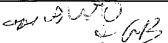


## **PCT**

#### INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts LeA 33 181-PC	WEITERES siehe Mitteilung über Recherchenberichts ( VORGEHEN zutreffend, nachstehe	die Übermittlung des internationalen Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit nder Punkt 5				
Internationales Aktenzeichen	Internationales Anmeldedatum (Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jag/Mona					
PCT/EP 99/05640	(Tag/Monat/Jahr) 17/08/1999 17/08/1998					
Anmelder	<u> </u>					
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT						
Dieser internationale Recherchenbericht wurd Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem In	de von der Internationalen Recherchenbehörde e ternationalen Büro übermittelt.	erstellt und wird dem Anmelder gemäß				
	aßt insgesamt <u>2</u> Blätter. weils eine Kopie der in diesem Bericht genannte	n Unterlagen zum Stand der Technik bei.				
1. Grundlage des Berichts						
	rnationale Recherche auf der Grundlage der inte gereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts					
Die internationale Recherch Anmeldung (Regel 23.1 b))	e ist auf der Grundlage einer bei der Behörde ei durchgeführt worden.	ngereichten Übersetzung der internationalen				
	n Anmeldung offenbarten <b>Nucleotid– und/oder</b> Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das	Aminosäuresequenz ist die internationale				
in der internationalen Anme	ldung in Schriflicher Form enthalten ist.					
	onalen Anmeldung in computerlesbarer Form eir	ngereicht worden ist.				
	h in schriftlicher Form eingereicht worden ist.					
1 = '	h in computerlesbarer Form eingereicht worden					
	nträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotol im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgele					
Die Erklärung, daß die in co wurde vorgelegt.	mputerlesbarer Form erfaßten Informationen de	m schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen,				
2. Bestimmte Ansprüche hat	oen sich als nicht recherchierbar erwiesen (s	iehe Feld I).				
3. Mangelnde Einheitlichkeit	der Erfindung (siehe Feld II).					
4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfin	dung					
	pereichte Wortlaut genehmigt.					
wurde der Wortlaut von der	Behörde wie folgt festgesetzt:					
Hinsichtlich der Zusammenfassung						
	ereichte Wortlaut genehmigt.					
wurde der Wortlaut nach Re	gel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassu e innerhalb eines Monats nach dem Datum der A					
6. Folgende Abbildung der <b>Zeichnungen</b> i	st mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen	Abb. Nr				
wie vom Anmelder vorgesch	nlagen	keine der Abb.				
weil der Anmelder selbst kei	ine Abbildung vorgeschlagen hat.					
weil diese Abbildung die Erf	indung besser kennzeichnet.					

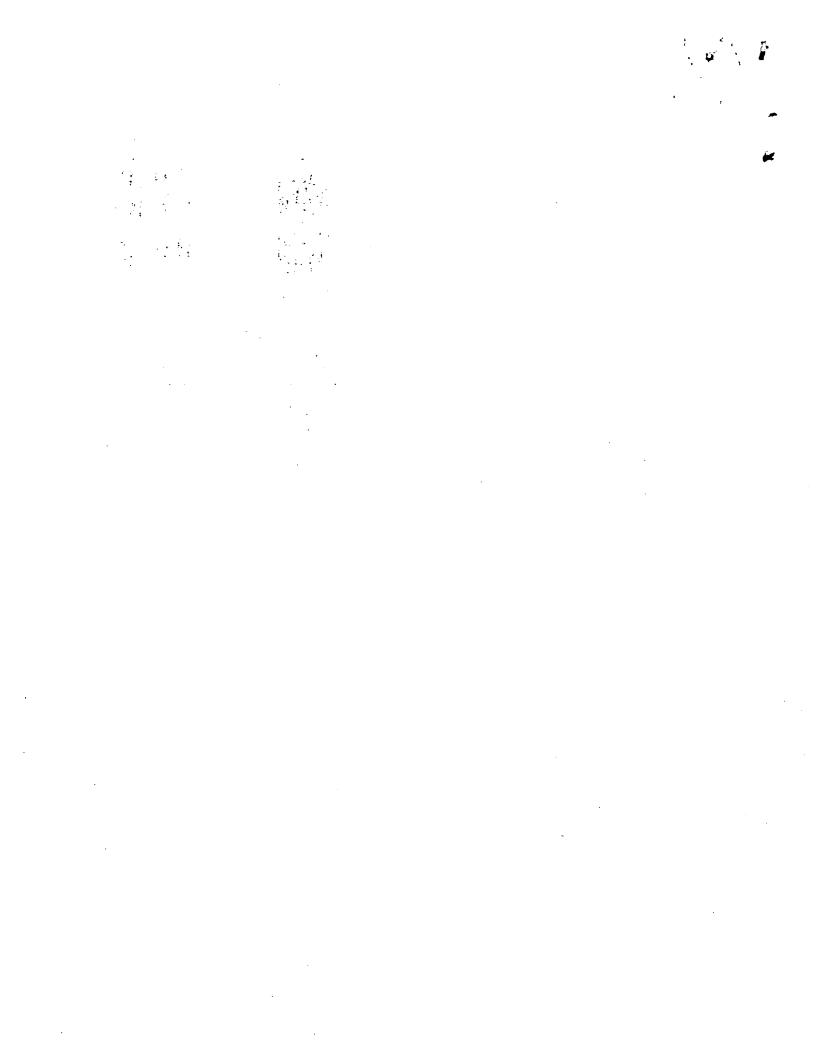


: , Ld. \* 

#### INTERNATIONA RECHERCHENBERICHT

ernationales Aktenzeichen PCT/EP 99/05640

A. KLASSI IPK 7	FIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES C02F5/10 C02F1/56		
Nach der In	ternationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Kla	ssifikation und der IPK	
B. RECHE	RCHIERTE GEBIETE		
Recherchie IPK 7	rter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbo C02F	ole)	
	rte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, so		
Während de	er internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (N	lame der Datenbank und evtl. verwendet	e Suchbegriffe)
C. ALS WE	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angab	e der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 97 39078 A (HENKEL KG) 23. Oktober 1997 (1997-10-23) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-12		
A	GB 1 584 170 A (PEROXID CHEMIE) 11. Februar 1981 (1981-02-11) Anspruch 27		
	ere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu ehmen	X Siehe Anhang Patentfamilie	
"A" Veröffer aber n l "E" älteren l Anmel "L" Veröffer schein andere soll od ausgef "O" Veröffer eine B. "P" Veröffer dem be	ntlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, icht als besonders bedeutsam anzusehen ist Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen dedatum veröffentlicht worden ist titlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft eren zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer in im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden er die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ührt) hillichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, enutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht titlichung, die vor dem internationalen Anmeidedatum, aber nach eanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	"T" Spätere Veröffentlichung, die nach de oder dem Prioritätsdatum veröffentlic Anmeldung nicht kollidiert, sondern in Effindung zugrundeliegenden Prinzip Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedkann allein aufgrund dieser Veröffent erfinderischer Tätigkeit beruhend bet "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedkann nicht als auf erfinderischer Tätig werden, wenn die Veröffentlichung m Veröffentlichungen dieser Kategorie diese Verbindung für einen Fachman "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselbe	ht worden ist und mit der ur zum Verständnis des der soder der ihr zugrundeliegenden eutung; die beanspruchte Erfindung lichung nicht als neu oder auf rachtet werden eutung; die beanspruchte Erfindung pkeit beruhend betrachtet it einer oder mehreren anderen n Verbindung gebracht wird und in naheliegend ist
Datum des A	Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen F	echerchenberichts
20	5. November 1999	07/12/1999	
Name und P	ostanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Bevollmächtigter Bediensteter Fouquier, J-P	



#### NATIONAL SEARCH REPORT

...ormation on patent family members

ernational Application No
PCT/EP 99/05640

	t document search report		Publication date	(	Patent family member(s)		Publication date
WO 97	739078	Α	23-10-1997	DE	19614565	Α	16-10-1997
				AU	2383697	Α	07-11-1997
				BG <sup>°</sup>	102828	Α	31-08-1999
				CA	2252044		23-10-1997
				CZ	9803274	Α	17-03-1999
				EP	0892838	Α	27-01-1999
				PL	329242	Α	15-03-1999
GB 15	584170	Α	11-02-1981	DE	2629081	Α	12-01-1978
				BE	856132	Α	27-12-1977
				BR	7704208	Α	21-03-1978
				CA	1102502	Α	09-06-1981
				DE	2660742		26-05-1988
				DK	287377	A,B,	30-12-1977
				FI	772018		30-12-1977
				FI	832886		11-08-1983
				FR	2356600	Α	27-01-1978
				IT	1083432		21-05-1985
				JP	53003525		13-01-1978
		•		JP	1483114		27-02-1989
				JP	61218505		29-09-1986
				JP	63032326		29-06-1988
				NL	7706807		02-01-1978
				SE		В	26-08-1985
				SE	7707117	Α	30-12-1977

# Translation

PATENT COOPERATION TREATY

## **PCT**

(PCT Article 36 and Rule 70)

OPT 62.8

			011	<u> </u>		
Applicant's or agent's file reference Le A 33 181-PC	FOR FURTHER ACTION	See Notification of Transmittal of Internation Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/41				
International application No.	International filing date (day/n	g date (day/month/year) Priority date (day/month				
PCT/EP99/05640	04 August 1999 (04.	08.99)	17 August 1998 (17	7.08.98)		
International Patent Classification (IPC) or n C02F 5/10	national classification and IPC					
Applicant	BAYER AKTIENGESEL	LSCHAFT				
This international preliminary example Authority and is transmitted to the a	pplicant according to Article 36.		national Preliminary Exa	amining		
2. This REPORT consists of a total of	sheets, includin	g this cover sheet.				
been amended and are the be (see Rule 70.16 and Section	nied by ANNEXES, i.e., sheets of asis for this report and/or sheets of 607 of the Administrative Instruction ofsheets.	containing rectification	tions made before this	nich have Authority		
	otal of sliects.					
3. This report contains indications relat	ting to the following items:			<del></del>		
Basis of the report		,				
II Priority						
III Non-establishment	of opinion with regard to novelt	y, inventive step an	d industrial applicability			
IV Lack of unity of in		<u>-</u>	,			
V Reasoned statemen	at under Article 35(2) with regard nations supporting such statemen	l to novelty, inventi at	ve step or industrial appl	icability;		
VI Certain documents	cited					
VII Certain defects in t	he international application					
VIII Certain observations on the international application						
Date of submission of the demand	Date of	completion of this	report			
16 February 2000 (16.0		•	2000 (10.05.2000)			
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authoriz	Authorized officer				
Facsimile No.	. Telepho	Telephone No.				

International application No.

#### PCT/EP99/05640

I. Basis of the report										
1. This report has been drawn on the basis of (Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.):										
	the international application as originally filed.									
	$\boxtimes$	the description,	pages 1-13	_, as originally filed,						
			pages	_, filed with the demand,						
			pages	_, filed with the letter of,						
			pages	_, filed with the letter of						
	$\boxtimes$	the claims,	Nos. <u>1-7</u>	_ , as originally filed,						
			Nos.	, as amended under Article 19,						
			Nos.	_ , filed with the demand,						
			Nos	, filed with the letter of,						
			Nos	, filed with the letter of						
·		the drawings,	sheets/fig	_ , as originally filed,						
			sheets/fig	_ , filed with the demand,						
			sheets/fig	, filed with the letter of,						
			sheets/fig	, filed with the letter of						
2. The a	mend	ments have resulte	ed in the cancellation of:							
		the description,	pages							
		the claims,	Nos							
		the drawings,	sheets/fig							
3.	This to go	report has been es beyond the disclo	stablished as if (some of) the amosure as filed, as indicated in the	nendments had not been made, since they have been considered e Supplemental Box (Rule 70.2(c)).						
4. Addit	tional	observations, if ne	ecessary:							
	ı									
			•							

International application No. PCT/EP 99/05640

V.	Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability
	citations and explanations supporting such statement

Statement			
Novelty (N)	Claims	1-7	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-7	YES
	Claims		NO NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-7	YES
	Claims		NO NO

Citations and explanations

#### Claim 1:

#### Novelty:

The prior art cited in the search report does not disclose the claimed combination (a)+(b)+(c) of Claim 1. WO-A-97/39078 (D1) discloses (a) and (b), but not (c); GB-A-1 584 170 discloses (b) and (c), but not (a). Therefore the subject of Claim 1 is novel as per PCT Article 33(2).

#### Inventive step:

D1 is the closest prior art. With respect thereto, the problem of interest was to modify the water treatment media consisting of (a) and (b) such that the components remain stable over a long period of time, in order for their use in cooling circuits, specifically those having long dwell times, to be economically viable.

The examples from the application show that in the case of polyasparaginic acid and bleaching solution the addition of component (c), which establishes novelty, significantly diminishes the reaction between (a) and (b). The amount of residual oxidizing agent is thereby higher by a factor of up to 7 or above.

This teaching is not rendered obvious by the prior art. Therefore, it appears that the subject of Claim 1 involves

International application No. PCT/EP 99/05640

an inventive step as per PCT Article 33(3).

#### Claims 2-7:

Claims 2-5 pertain to advantageous embodiments of the media according to Claim 1; Claims 6 and 7 pertain to the use of and a method for using the media according to Claim 1 in cooling circuits.

Therefore it appears that Claims 2-7 likewise meet the requirements of PCT Article 33(2) and (3).

TM

#### VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTW<del>ESENS</del>

PCT

חרחות ל א אאע רחות

## INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

			(Altiker oo ana ri		'')		
Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts			WEITERES VORGEHE		ilung über die Übersendung des internationalen		
Le A 33 181-PC			WEITERES VONGERI	vorläufigen	Prüfungsbericht (Formblatt PCT/IPEA/416)		
Internationales Aktenzeichen			Internationales Anmeldedatu	m(Tag/Monat/Jahr)	, , ,		
PCT/E	EP99/05	6640 	04/08/1999		17/08/1998		
Internat C02F5		tentklassification (IPK) oder i	nationale Klassifikation und IPk				
Anmeld	ler `						
BAYE	R AKTI	ENGESELLSCHAFT et	t al.				
			iungsbericht wurde von der elder gemäß Artikel 36 übe		onale vorläufigen Prüfung beauftragte		
2. Die	eser BE	RICHT umfaßt insgesamt	3 Blätter einschließlich die	eses Deckblatts.			
	und/o	der Zeichnungen, die geä	ndert wurden und diesem E	Bericht zugrunde	itter mit Beschreibungen, Ansprüchen liegen, und/oder Blätter mit vor dieser tt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).		
Die	ese Anla	agen umfassen insgesam	t Blätter.		•		
3. Die	eser Ber	icht enthält Angaben zu f	olgenden Punkten:	` :			
	1 🛛	Grundlage des Berichts					
	11 🗆	-					
	III 🗆	Keine Erstellung eines	Gutachtens über Neuheit, e	rfinderische Täti	gkeit und gewerbliche Anwendbarkeit		
1	ıv 🗆	Mangelnde Einheitlichke		indung			
	∨ ⊠	Begründete Feststellung gewerbliche Anwendba	g nach Artikel 35(2) hinsich rkeit; Unterlagen und Erklä	tlich der Neuheit rungen zur Stütz	, der erfinderische Tätigkeit und der ung dieser Feststellung		
,	vi 🗆	Bestimmte angeführte U	Interlagen				
\ \	/II 🗆	Bestimmte Mängel der i	nternationalen Anmeldung		•		
V	'III 🗆	Bestimmte Bemerkunge	en zur internationalen Anme	eldung			
				·			
Datum o	Datum der Einreichung des Antrags Datum der Fertigstellung dieses Berichts						
16/02/	/2000	•	10	05.2000			
	beauftra	nschrift der mit der internation gten Behörde:	nalen vorläufigen Be	vollmächtigter Bed	iensteter ( San GOVES Michigan		
Ø	D-8	opäisches Patentamt 0298 München +49 89 2399 - 0 Tx: 523656	Gi Gi	igoraki, E	Transport of the Control of the Cont		
		: +49 89 2399 - 4465			\$0,13 Days - 12118 18		

## INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP99/05640

1. Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage (Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigefügt, weil sie keine Änderungen enthalten.): Beschreibung, Seiten: 1-13 ursprüngliche Fassung Patentansprüche, Nr.: 1-7 ursprüngliche Fassung Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen: ☐ Beschreibung, Seiten: ☐ Ansprüche, Nr.: Zeichnungen, Blatt: 3. Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)): 4. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1-7

Feststellung

Neuheit (N)

Ja: Ansprüche 1-7

Nein: Ansprüche

Erfinderische Tätigkeit (ET)

Ja: Ansprüche

Nein: Ansprüche

Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)

Ja: Ansprüche

Nein: Ansprüche

2. Unterlagen und Erklärungen

siehe Beiblatt



>

#### Bez. Punkt V:

#### Anspruch 1:

#### Neuheit:

Der im Recherchen Bericht zitierte Stand der Technik offenbart nicht die beanspruchte Kombination (a) + (b) + (c) des Anspruchs 1.

WO-A-97/39078 (=D1) offenbart (a) und (b) aber nicht (c); GB-A-1584170 (=D2) offenbart (b) und (c) aber nicht (a).

Der Gegenstand des Anspruchs 1 ist daher neu im Sinne von Art. 33(2) PCT.

#### Erf. Tätigkeit:

Nächstliegender Stand der Technik ist D1. Demgegenüber bestand die Aufgabe darin, die aus (a) und (b) bestehende Mittel zur Wasserbehandlung derart zu modifizieren, daß die Komponente über lange Zeit hinweg stabil bleiben, so daß der Einsatz auch in Kühlkreisläufen, speziell in solchen mit längeren Verweilzeiten, wirtschaftlich vertretbar wird.

Die Beispiele der Anmeldung zeigen im Fall von Polyasparaginsäure und Bleichlauge, daß der Zusatz von der neuheitsbegründeten Komponente (c) die Reaktion zwischen (a) und (b) wesentlich reduziert. Damit sind die Restgehalte an Oxidationsmittel im Faktor bis über 7 höher.

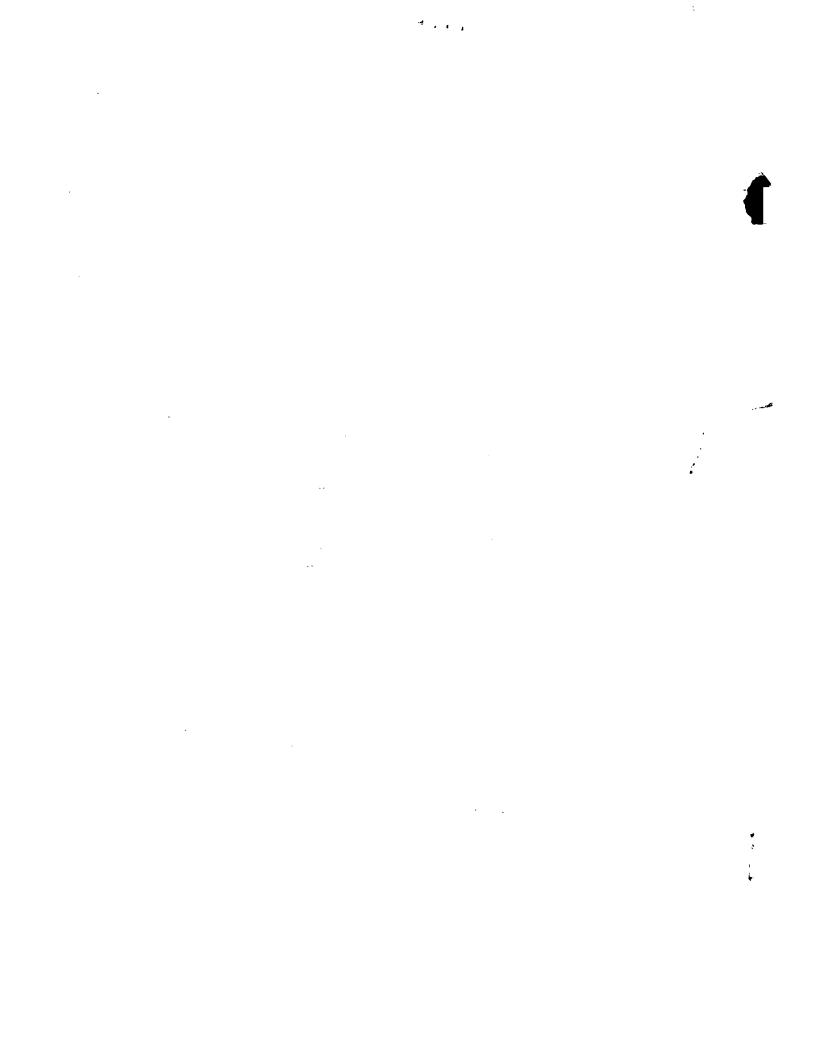
Diese Lehre wird durch den zitierten Stand der Technik nicht nahegelegt.

Dem Gegenstand des Anspruchs 1 scheint daher eine erfinderische Tätigkeit im Sinne von Art. 33(3) PCT ebenfalls zugrunde zu liegen.

#### Ansprüche 2-7:

Die Ansprüche 2-5 betreffen vorteilhafte Ausgestaltungen der Mittel gemäß Anspruch 1; Ansprüche 6 und 7 betreffen die Verwendung bzw ein Verfahren durch Einsatz der Mittel gemäß Anspruch 1 in Kühlkreisläufen.

Ansprüche 2-7 würden daher auch die Erfordernisse des Artikels 33(2), 33(3) PCT erfüllen.



#### PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 7: (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/10928 C02F 5/10, 1/56 A1 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 2. März 2000 (02.03.00) PCT/EP99/05640 (81) Bestimmungsstaaten: AU, CA, CN, IL, JP, KR, MX, NO, NZ, (21) Internationales Aktenzeichen: RU, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). (22) Internationales Anmeldedatum: 4. August 1999 (04.08.99) Veröffentlicht (30) Prioritätsdaten: DE Mit internationalem Recherchenbericht. 198 37 068.7 17. August 1998 (17.08.98) (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KLEINSTÜCK, Roland [DE/DE]; Am Katterbach 5, D-51467 Bergisch Gladbach (DE). GROTH, Torsten [DE/DE]; Bergstrasse 52, D-51519 Odenthal (DE). JOENTGEN, Winfried [DE/DE]; Schlagbaumsweg 206, D-51067 Köln (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: **AKTIENGE-**BAYER SELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).

- (54) Title: MEDIA FOR WATER TREATMENT
- (54) Bezeichnung: MITTEL ZUR WASSERBEHANDLUNG

#### (57) Abstract

The invention relates to media for water treatment which are based on biodegradable polymers containing recurring succinyl units, oxidation media with a biocide activity and possibly substituted sulfamic acid, uses of said media for conditioning water of cooling systems and corresponding method.

#### (57) Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft Mittel zur Wasserbehandlung auf Basis von biologisch abbaubaren Polymeren mit wiederkehrenden Succinyleinheiten, biozid wirkenden Oxidationsmitteln und gegebenenfalls substituierter Amidosulfonsäure, ihre Verwendung in sowie das Verfahren zur Wasserkonditionierung von Kühlkreisläufen.

#### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AТ	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
ΑU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
ΑZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungam	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	zw	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumānien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

#### Mittel zur Wasserbehandlung

5

10

25

Die vorliegende Erfindung betrifft Mittel zur Wasserbehandlung auf Basis von biologisch abbaubaren Polymeren mit wiederkehrenden Succinyleinheiten, bioziden Oxidationsmitteln und einer gegebenenfalls substituierten Amidosulfonsäure, ihre Verwendung in, sowie das Verfahren zur Wasserkonditionierung von Kühlkreisläufen.

Bei der Nutzung von natürlichen Wässern für industrielle Zwecke, z.B. als Kühlwasser, wird das eingesetzte Wasser physikalisch und/gegebenenfalls auch chemisch gezielt oder auch unbeabsichtigt verändert. So sind beispielsweise in offenen Umlaufkühlsystemen Temperaturveränderungen, Eindickung sowie eine pH-Erhöhung, die durch den Kohlendioxidaustrag im Kühlturm bewirkt wird, unvermeidbar.

Durch Eindickung und pH-Erhöhung über CO<sub>2</sub>-Austrag steigt die Konzentration an Härtebildnern, insbesondere Calcium- und Carbonationen, an. Wenn sich die natürlichen Wässer vor Einsatz im Gleichgewicht befanden (Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht), so führt ein Anstieg der Konzentration der Härtebildner zu einer Übersättigung. Zur Verhinderung von Steinablagerungen (Inkrustationen) insbesondere auf Wärmeübertragungsflächen ist eine Behandlung der Wässer durch Zusatz von Additiven ("Steininhibitoren") nötig.

Ein weiterer, zum Teil sogar der überwiegende Zweck des Additiveinsatzes bei der Wasserbehandlung ist der Schutz metallischer Werkstoffe vor Korrosion. Zum Beispiel ist bei Verwendung unlegierter Kohlenstoffstähle in offenen Umlaufkühlsystemen eine ausreichende Korrosionsinhibierung erwünscht, da die in solchen Systemen herrschenden Bedingungen (Sauerstoffsättigung, Salzanreicherung) zu einer Beschleunigung der Korrosion führen.

In WO 97/39078 wird der Einsatz von biologisch abbaubaren Polymeren wie beispielsweise von Polyasparaginsäure oder von sonstigen Asparaginsäure-haltigen Polymeren in Verbindung mit biozid wirkenden Oxidationsmitteln zur Wasserkonditionierung in Kühlkreisläufen vorgeschlagen.

Beschrieben werden u.a. Versuche, bei denen 10 mg/l Polyasparaginsäure mit einem Molekulargewicht von etwa 3.000 in Gegenwart von 0,4 mg/l Natriumhypochlorit auf steininhibierende Wirksamkeit geprüft wurden und über die Meßzeit von 4 Stunden kein Abfall der steininhibierenden Wirkung feststellbar war. Bei Zusatz von 0,4 mg/l einer Mischung aus Natriumhypochlorit und Natriumhypobromit im Gewichtsverhältnis 1:1 waren nach 4 Stunden noch 95 % der Ausgangswirkung vorhanden.

10

5

Weiter wurde in einem Kühlkreislauf mit Kühlturm über einen Monat die Konzentration von Polyasparaginsäure ohne und mit Zusatz von 0,2 mg/l Chlor in Form von Natriumhypochlorit überprüft: Ohne Chlorzusatz stellte sich bei täglichen Dosierungen von 20 bis 50 mg/l Polyasparaginsäure eine Konzentration von zwischen 11 mg/l und 2 mg/l, mit Chlorzusatz von etwa 20 mg/l ein.

15

Nachteilig an den Mischungen der WO 97/39078 ist die Tatsache, daß die dort eingesetzten Polymere mit den Mikrobiziden wie Chlor, Brom oder Halogen-abspaltenden Produkten in erheblichem Maße reagieren, was sich durch Rückgang der Biozid-Konzentration bemerkbar macht.

20

Es muß damit gerechnet werden, daß durch die Reaktion mit dem Biozid auch Anteile an Polyasparaginsäure zerstört werden und daß dadurch die gewünschte stein- und/oder korrosionsinhibierende Wirksamkeit nicht mehr erreicht wird.

25

In vielen Fällen dürfte es zwar möglich sein, zumindest in gewissem Umfang durch Höherdosierung der Polyasparaginsäure einen Ausgleich zu schaffen, jedoch leidet darunter die Wirtschaftlichkeit des Polyasparaginsäureeinsatzes.

30

Daher bestand die Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin, ein Mittel zur Wasserbehandlung auf Basis von Polymeren mit wiederkehrenden Succinyleinheiten zur Verfügung zu stellen, dessen Komponenten über lange Zeit hinweg stabil bleiben, so daß der Einsatz auch in Kühlkreisläufen, speziell in solchen mit längeren Verweilzeiten, wirtschaftlich vertretbar wird.

Die Aufgabe wurde dadurch gelöst, daß man Polymere mit wiederkehrenden Succinyleinheiten mit biozid wirkenden Oxidationsmitteln mischt und als Stabilisator gegebenenfalls substituierte Amidosulfonsäure zusetzt. Der Stabilisator hat dabei die Aufgabe, die Reaktion zwischen Polymer und Oxidationsmitttel zu unterbinden bzw. wesentlich zu reduzieren.

10

15

30

5

Zwar ist der Einsatz von Ammoniak, Aminen, Amiden oder auch Amidosulfonsäuren als Stabilisatoren für Chlor aus US-P 4,711,724 und US-P 3,170,883 bekannt und in US-P 4,642,194 wird der Einsatz von Amidosulfonsäuren und organischen Sulfonamiden (EP-A 0 569 220) als Stabilisatoren für spezielle Phosphonsäuren gegenüber Chlor und in US-P 4,759,852 auch gegenüber Brom beschrieben, aber die Verwendung von Amidosulfonsäure und organischen Derivaten der Amidosulfonsäure zur Stabilisierung von Polyasparaginsäure gegenüber Chlor und Brom ist bisher nicht in der Literatur erwähnt.

Die hohe Wirksamkeit des Amidosulfonsäure-Zusatzes zur Stabilisierung von Halogen gegenüber Polymeren mit wiederkehrenden Succinyleinheiten ist für den Fachmann überraschend, da in den Polymeren selbst Amid-Strukturen enthalten sind. Der
Zusatz eines weiteren Amids sollte daher wenig Wirkung erwarten lassen. Überraschenderweise konnte dadurch die Reaktion zwischen oxidierendem Biozid und
Polymer wesentlich reduziert werden.

Die vorliegende Erfindung betrifft daher die Verwendung von Polymeren mit wiederkehrenden Succinyleinheiten, insbesondere von Polyasparaginsäuren als Mittel zur Wasserbehandlung in Verbindung mit einem Biozid und Amidosulfonsäure H<sub>2</sub>NSO<sub>3</sub>H oder organischen Derivaten der Amidosulfonsäure, sowie die Anwendung dieser Mittel zur Wasserkonditionierung von Kühlkreisläufen.

5

10

15

Die erfindungsgemäß verwendeten Polymere weisen wiederkehrende Succinyl-Einheiten mit einer der folgenden Strukturen auf:

Zusätzlich können durch geeignete Reaktionsführung und Wahl der Edukte weitere wiederkehrende Einheiten enthalten sein, z. B.

#### a) Äpfelsäure-Einheiten der Formel

#### b) Maleinsäure und Fumarsäure-Einheiten der Formel

Die Analyse der chemischen Struktur erfolgt vorzugsweise mit <sup>13</sup>C-NMR, FT-IR und nach Totalhydrolyse mit HPLC, GC und GC/MS.

5

10

15

25

Bei vielen Herstellungsverfahren fallen nicht die reinen Säuren sondern zunächst die entsprechenden Anhydride, beispielsweise Polysuccinimid (= PSI) an. Derartige Polymerisationsprodukte können durch Umsetzung mit einer Base gegebenenfalls in Gegenwart von Wasser in ein PAA-haltiges Salz überführt werden. Diese Umwandlung von PSI-haltigen in PAA-haltige Polymere geschieht anschließend in einer geeigneten Vorrichtung durch Hydrolyse. Bevorzugt ist dabei ein pH-Wert zwischen 5 und 14 geeignet. In besonders bevorzugter Form wird ein pH-Wert von 7 bis 12 gewählt, insbesondere durch den Zusatz einer Base. Geeignete Basen sind Alkaliund Erdalkalihydroxide oder Carbonate wie beispielsweise Natronlauge, Kalilauge, Soda oder Kaliumcarbonat, Ammoniak und Amine wie Triethylamin, Triethanolamin, Diethylamin, Diethanolamin, Alkylamine etc. Besonders bevorzugt sind neben freien Säuren deren Na-, K- oder Ca-Salze.

Die Temperatur bei der Hydrolyse liegt geeigneter Weise in einem Bereich einschließlich bis zum Siedepunkt der PSI-Suspension und bevorzugt bei 20 bis 150°C. Die Hydrolyse wird gegebenenfalls unter Druck durchgeführt.

Es ist jedoch auch möglich, durch rein wäßrige Hydrolyse oder Behandlung des Salzes mit Säuren oder sauren Ionenaustauschern die freie Polyasparaginsäure zu erhalten. Der Begriff "Polyasparaginsäure" (= PAA) umfaßt bei der vorliegenden Erfindung ebenfalls die Salze, falls nicht ausdrücklich anders dargestellt.

Die fertige Polyasparaginsäure bzw. die Salze der Polyasparaginsäure werden durch Trocknung, bevorzugt Sprühtrocknung, erhalten.

- Bevorzugte Polymere haben ein Molekulargewicht nach gelpermeationschromatographischen Analysen von MW = 500 bis 10.000, bevorzugt 700 bis 5.000, besonders bevorzugt 1.000 bis 4.500. Im allgemeinen liegt der Anteil der beta-Form bei mehr als 50 %, bevorzugt bei mehr als 70 %.
- Die Konzentration der einzusetzenden Polyasparaginsäuren für die Wasserbehandlung liegt üblicherweise bei ca. 0,5 bis 100 mg/l Wirkstoff in der wäßrigen Phase, meist aber im Bereich von ca. 2 bis 50 mg/l.
- Zur Lösung der Aufgabe der vorliegenden Erfindung werden zusätzlich Biozide eingesetzt. Vorzugsweise werden biozid wirkende Oxidationsmittel mit einem positiveren Standard-Redoxpotential als Sauerstoff eingesetzt.

20

25

30

Standard-Redoxpotentiale, auch als Normal-Potentiale bezeichnet, stellen allgemein bekannte thermodynamische Begriffe dar, die in Lehrbüchern der allgemeinen oder der physikalischen Chemie beschrieben werden. Beispielsweise genannt sei das Kapitel 11 des Lehrbuchs: H.R. Christen "Grundlagen der allgemeinen und anorganischen Chemie", Verlag Sauerländer-Salle, 1973. Dieses Lehrbuch enthält auf den Seiten 692 bis 697 eine Liste unterschiedlicher Normal-Potentiale, wie sie auch in vielen anderen Lehrbüchern und Tabellenwerken gefunden werden kann. Die Größe des Standard-Redoxpotentials wird üblicherweise in Volt angegeben.

Vorzugsweise setzt man für den erfindungsgemäßen Verwendungszweck Oxidationsmittel mit einem Standard-Redoxpotential von größer als 0,4 Volt ein. Vorzugsweise wählt man als Oxidationsmittel Wasserstoffperoxid, Chlor, Brom, Chlordioxid, Hypochlorite, Hypobromite und Ozon. Da diese Chemikalien mit Wasser-Säure-Base- und/oder Disproportionierungs-Reaktionen eingehen können, werden unter den

vorstehend genannten Oxidationsmitteln auch deren Umsetzungsprodukte mit Wasser verstanden.

Die Biozide werden in den erfindungsgemäßen Mitteln zur Wasserbehandlung in Konzentrationen von 0,05 bis 20 mg/l eingesetzt. Bevorzugt werden 0,05 bis 10 mg/l, insbesondere bevorzugt 0,1 bis 5 mg/l Biozid eingesetzt.

Als Stabilisatoren der Biozide werden gegebenenfalls substituierte Amidosulfonsäuren der Formel (I)

10

15

5

eingesetzt, worin

- Z für Wasserstoff, Lithium, Natrium, Kalium, Magnesium oder Calzium steht und
- R für einem gegebenenfalls substituierten Rest der Reihe OH, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Amino, Mono(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)amino, Di(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl)amino, Formylamino, -NHC(O)C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, -NHC(O)OC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkinyl, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Naphthyl, Pyridyl, Pyrimidyl, Pyrazyl, Pyridazyl, Pyrrolyl, Imidazolyl, Pyrazolyl, Triazolyl, Tetrazolyl steht, wobei jeweils als Substituenten infrage kommen: C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxycarbonyl, Halogen, Nitro, Nitrilo, Carboxy, -S(O)<sub>n</sub>C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl worin n = 2 bedeutet und gegebenenfalls am Stickstoff durch eine oder zwei C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppen substituiert ist, Sulfamoyl, -SO<sub>2</sub>N(R<sup>1</sup>)R<sup>2</sup> wobei R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> jeweils C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl bedeuten.

Bevorzugt wird eine gegebenenfalls substituierten Amidosulfonsäure der Formel (I) eingesetzt, worin R für OH, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub> (Tolyl) und OCH<sub>3</sub> steht und Z für Wasserstoff, Natrium und Kalium steht.

Insbesondere bevorzugt ist die Amidosulfonsäure der Formel (I) worin R für OH und Z für Wasserstoff steht.

10

15

20

25

30

Die Stabilisatoren werden in Mengen von 0,02 bis 15 mg/l eingesetzt. Bevorzugt werden 0,1 bis 10 mg Stabilisator, insbesondere 0,2 bis 5 mg Stabilisator pro l eingesetzt.

Es ist üblich und im Sinne der Erfindung vorzuziehen, daß die Wasserphase der wäßrigen Kühlsysteme zusätzlich weitere Komponenten enthält, die Korrosions- oder Scale-inhibierend oder dispergierend wirken können. Beispielsweise genannt seien: 1 bis 10 mg/l Zinkionen, 1 bis 200 mg/l monomere oder oligomere Molybdationen, organische Phosphate in einer Konzentration, daß der Phosphorgehalt, berechnet als Phosphat, im Bereich 1 bis 20 mg/l Phosphat liegt, monomere, oligomere oder polymere anorganische Phosphate in einer Konzentration, daß der Phosphorgehalt, berechnet als Phosphat, im Bereich 1 bis 20 mg/l Phosphat liegt, sowie Buntmetallinhibitoren wie beispielsweise Triazole. Als weitere Korrosionsschutzkomponenten kann die Wasserphase bekannte Wirkstoffe enthalten wie beispielsweise Alkanolamine, insbesondere Triethanolamin, Borate, Sorbitol, Nitrite, Nitrate und Silicate. Als weitere Additive mit korrosionsinhibierender und/oder dispergierender Wirkung können eingesetzt werden: Phosphatester, Polyphosphorsäureester, Aminophosphate, Aminomethylenphosphonsäuren, Phosphonate, insbesondere Hydroxyalkandiphosphonsäuren, Hydroxyphosphonoessigsäure, Aminoalkylenphosphonsäuren, Phosphoncarbonsäuren, Bernsteinsäureamid, Glukonate, Polyoxycarbonsäuren und deren Copolymere, Tanninderivate, Ligninsulfonate, sulfonierte Kondensationsprodukte des Naphthalins mit Formaldehyd, Polyacrylate, Polymethylacrylate, Polyacrylamide, Polymaleinate, Copolymere von Acrylsäure bzw. Methacrylsäure, Maleinsäure und Acrylamid, Phosphinsäure-haltige Homo- und Copolymere von Acrylsäure und Acrylamid, oligomere Phosphino-Bernsteinsäure-Verbindungen, sulfomethylierte oder sulfoethylierte Polyacrylamide und Copolymere bzw. Terpolymere mit Acrylsäure, Maleinsäure, N-Butylacrylamid, Acrylamidopropionsulfonsäure, Maleinsäureanhydrid-Polymere und Copolymere, phosphinoalkylierte Acrylamidpolymere und Copolymere mit Acrylsäure, Citronensäure, Ethercarboxylate oder oxydierte Kohlehydrate.

Um eimem optimalen Korrosionsschutz zu erreichen, stellt man die Wasserphase der wäßrigen Kühlsysteme vorzugsweise auf einen pH-Wert im Bereich von etwa 7 bis etwa 9 ein. Die Dosierung der biozid wirkenden Oxidationsmittel in das Kühlsystem kann kontinuierlich oder vorzugsweise diskontinuierlich in Form einer Stoßbehandlung erfolgen.

Bei den wäßrigen Kühlsystemen kann es sich um Durchflußsysteme oder um offene oder geschlossene Kreislaufsysteme handeln. Die Erfindung ist besonders konzipiert zum Einsatz in offenen Kreislaufsystemen, da sie insbesondere geeignet ist, den in derartigen Systemen auftretenden Problemen der Scale-Bildung, der Bildung von Niederschlägen und/oder der biologischen Verunreingung entgegenzuwirken.

Die erfindungsgemäßen Mittel können vielfältig genutzt werden, beispielsweise als Steininhibitoren (scale inhibitor) wie auch als Korrosionsinhibitoren und Biozide. Einsatzgebiete solcher Mittel können z.B. sein: Wasserbehandlung (z.B. Behandlung von Kühlwässern, Prozeßwässern, Gaswaschwässern, Einpreßwässern bei der sekundären Ölförderung und Wasserbehandlung im Bergbau).

Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Wasserbehandlung, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man das erfindungsgemäße Mittel in das zu

behandelnde Wasser einträgt.

5

10

15

20

25

Das Verfahren zur Wasserbehandlung soll im folgenden an Beispielen erläutert werden:

Zum Beispiel werden die erfindungsgemäßen Mittel zur Verhinderung von Ablagerungen und Belägen beim Einsatz in Kühlsystemen mit Frischwasserkühlung dem einlaufenden Wasser in Konzentrationen zwischen etwa 0,1 und 10 mg/l Wirkstoff zugesetzt.

5

10

In Kühlkreisläufen erfolgt die Dosierung der Additive zum Stein- und/oder Korrosionsschutz häufig mengenunabhängig bezogen auf das Zusatzwasser. Die Konzentrationen liegen zwischen etwa 1 und 100 mg/l Wirkstoff im umlaufenden Kühlwasser.

#### Beispiel 1

In einer Klarglasflasche wurde 1 I Kühlwasser mit einer Gesamthärte SE = 3,0 mmol/l ( $\triangleq$  17° dGH), davon 80 mol% Ca-Härte, und K<sub>S 4,3</sub> = 3,2 mmol/l ( $\triangleq$  9° dKH) mit 10 mg/l Polyasparaginsäure-Natriumsalz und mit 5 ml einer verdünnten Bleichlauge-Lösung des Gehaltes 1.000 mg/l als Chlor versetzt. Der pH-Wert wurde mit Salzsäure auf 7,0 eingestellt, die Flasche verschlossen und 24 h bei RT gelagert.

Analoge Proben wurden hergestellt mit folgenden Varianten:

10

5

- pH-Einstellung auf 8,5 durch Natronlaugezusatz,
- Zugabe von Natriumbromid (1 mg/l Br)
- Zugabe von 5 mg/l Amidosulfonsäure.
- Nach der Lagerung wird der Chlorgehalt in den Proben analysiert (DPD-Methode nach Palin)\*:

Nr.	pН	Bromid-Gehalt	Amidosulfonsäuregehalt	Chlorgehalt
				nach 24 h
1	7,0	0	0	0,9 mg/l
2	7,0	0	5 mg/l	2,4 mg/l
3	7,0	1 mg/l	0	0,8 mg/l
4	7,0	1 mg/l	5 mg/l	2,4 mg/l
5	8,5	0	0	0,8 mg/l
6	8,5	0	5 mg/l	2,1 mg/l
7	8,5	1 mg/l	0	0,3 mg/l
8	8,5	1 mg/l	5 mg/l	2,3 mg/l

\* Literatur:

M. Zimmermann (Hrsg.) Photometrische Metall- und Wasseranalyse, Wissenschaftl. Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1974, Methode B-C 1/3, Variante 2:

Bestimmung des "gesamten wirksamen Chlors", incl. Chloraminen Erläuterung von Beispiel 1:

Unter pH-Bedingungen, wie sie in Kühlwässern häufig anzutreffen sind, wurde die Reaktion von Polyasparaginsäure (10 mg/l als Na-Salz) mit Bleichlauge (5 mg/l als Chlor) untersucht.

5

10

15

20

Beim Lagern bei Raumtemperatur ist, wie Versuche Nr. 1 und Nr. 5 zeigen, sowohl bei pH 7 wie auch bei pH 8,5 nach 24 h>80% der Bleichlauge abreagiert, lediglich 0,9 mg/l (pH 7) bzw. 0,8 mg/l (pH 8), jeweils gemessen als Chlor, wurden wiedergefunden.

Der Zusatz von Bromid verstärkt den Abbau, speziell bei pH 8,5, zusätzlich. [Bromid wird unter den in dieser Anmeldung vorliegenden Versuchsbedingungen von Bleichlauge zu Hypobromiger Säure oxidiert, deren Biozidwirkung insbesondere bei pH 8,5 wesentlich stärker ist als die der Bleichlauge.]

Durch die Zugabe von Amidosulfonsäure (Versuche Nr. 2, 4, 6, 8) wird unter sonst gleichen Bedingungen die Reaktion zwischen Polyasparaginsäure und Bleichlauge (bzw. bei Zusatz von Bromid, Versuche Nr. 4 und 8, in zusätzlicher Gegenwart von unterbromiger Säure) wesentlich reduziert: Die Restgehalte an Oxidationsmittel sind im Faktor 2,67 (Vergleich Versuche nr. 1 und 2) bis 7,67 (Vergleich Versuche 7 und 8) höher.

Da die chemische Reaktion von Chlor mit PAA, deren Fortschritt in dieser Anmeldung am Verbrauch von Oxiationsmittel gemessen wurde, nicht nur das Biozid zerstört, sondern vermutlich auch das Polymer, ist die Abbaureaktion doppelt schädlich:

Das zum Schutz des Polymers gegen biologischen Abbau zugesetzte Biozid geht verloren und kann das Polymer nicht mehr schützen und das Polymer selbst kann seine gewünschte Wirkung (Korrosions- und Steinschutz) nicht mehr entfalten.

## Beispiel 2

(Versuchsdurchführung siehe Beispiel 1)

5 Variante: Lagerung der Flaschen über 24 h bei <u>60°C</u>

Ergebnisse:

Nr.	pН	Bromid-Gehalt	Amidosulfonsäuregehalt	Chlorgehalt
	!			nach 24 h
1	7,0	0	0	ca. 0,1 mg/l
2	7,0	0	5 mg/l	1,9 mg/l
3	7,0	l mg/l	0	ca. 0,1 mg/l
4	7,0	l mg/l	5 mg/l	2,5 mg/l
5	8,5	0	0	ca. 0,1 mg/l
6	8,5	0	5 mg/l	1,2 mg/l
7	8,5	1 mg/l	0	ca. 0,1 mg/l
8	8,5	1 mg/l	5 mg/l	1,8 mg/l

### Patentansprüche

- 1. Mittel zur Wasserbehandlung enthaltend
- 5 a) biologisch abbaubare organische Polymere mit wiederkehrenden Succinyleinheiten
  - b) ein biozid wirkendes Oxidationsmittel
  - c) eine gegebenenfalls substituierte Amidosulfonsäure.
- Mittel zur Wasserbehandlung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Amidosulfonsäure der Formel

H<sub>2</sub> NSO<sub>3</sub>H

eingesetzt wird.

Mittel zur Wasserbehandlung gemäß der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die biologisch abbaubaren organischen Polymere wiederkehrende Succinyleinheiten der Strukturen

20

aufweisen.

- 4. Mittel zur Wasserbehandlung gemäß der Ansprüche 1 bis 3 dadurch gekennzeichnet, daß die biologisch abbaubaren organischen Polymere wiederkehrende Einheiten der Formeln
  - a) Äpfelsäure-Einheiten der Formel

10

5

b) Maleinsäure und Fumarsäure-Einheiten der Formel

15

enthalten.

Mittel zur Wasserbehandlung gemäß der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als biozid wirkende Oxidationsmittel Wasserstoffperoxid,
 Chlor, Brom, Chlordioxid, Hypochlorit, Hypobromit, Ozon oder deren Umsetzungsprodukte mit Wasser eingesetzt werden.

- 6. Verwendung der Mittel gemäß Anspruch 1 zur Wasserkonditionierung in Kühlkreisläufen.
- Verfahren zur Wasserkonditionierung in Kühlkreisläufen, dadurch gekenn zeichnet, daß man Mittel gemäß Anspruch 1 einsetzt.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter: nal Application No PCT/EP 99/05640

A. CLASSIF	CO2F5/10 CO2F1/56		
			ļ
According to	International Patent Classification (IPC) or to both national classifi	cation and IPC	
B. FIELDS S		tion cymbole)	
Minimum doo IPC 7	cumentation searched (classification system followed by classification ${\tt C02F}$	illon symbols,	
Documentati	ion searched other than minimum documentation to the extent that	such documents are included in the fields searched	
			]
Electronic da	ata base consulted during the international search (name of data i	pase and, where practical, search terms used)	
			- 1
			İ
C. DOCUME	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	relevant passages Relevant to claim No	
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the	relevant passages	<u> </u>
۸	WO 97 39078 A (HENKEL KG)		1
Α	23 October 1997 (1997-10-23)	1.	į
'	cited in the application		
	claims 1-12		
Α	GB 1 584 170 A (PEROXID CHEMIE)		
	11 February 1981 (1981-02-11) claim 27		
			1
	1	, l	
	·		
Fur	ther documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family members are listed in annex.	
° Special c	categories of cited documents :	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but	
"A" docum	nent defining the general state of the art which is not idered to be of particular relevance	cited to understand the principle or theory underlying the invention	
	r document but published on or after the international	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to	
"L" docum	ment which may throw doubts on priority claim(s) or h is cited to establish the publication date of another	involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention	
citati	ion or other special reason (as specified) ment referring to an oral disclosure, use, exhibition or	cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such docu-	
othe	r means ment published prior to the international filing date but	ments, such combination being obvious to a person skilled in the art.	
later	than the priority date claimed	"&" document member of the same patent family  Date of mailing of the international search report	
Date of the	e actual completion of the international search	Date of maining of the international search report	
	26 November 1999	07/12/1999	
Name and	d mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2	Authorized officer	
	NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Fouquier, J-P	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Inter nal Application No PCT/EP 99/05640

Patent document cited in search report			Publication date	ş	Publication date	
WO 9739	078	Α	23-10-1997	DE	19614565 A	16-10-1997
				AU	2383697 A	07-11-1997
				BG	102828 A	31-08-1999
				CA	2252044 A	23-10-1997
				CZ	9803274 A	17-03-1999
				EP	0892838 A	27-01-1999
				PL	329242 A	15-03-1999
GB 1584	 170	Α	11-02-1981	DE	2629081 A	12-01-1978
				BE	856132 A	27-12-1977
				BR	7704208 A	21-03-1978
				CA	1102502 A	09-06-1981
				DE	2660742 C	26-05-1988
				DK	287377 A,B,	30-12-1977
				FI	772018 A,B,	30-12-1977
				FI	832886 A,B,	11-08-1983
				FR	2356600 A	27-01-1978
				IT	1083432 B	21-05-1985
				JP	53003525 A	13-01-1978
				JP	1483114 C	27-02-1989
				JP	61218505 A	29-09-1986
				JP	63032326 B	29-06-1988
				NL	7706807 A	02-01-1978
				SE	440849 B	26-08-1985
				SE	7707117 A	30-12-1977

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter inales Aktenzeichen PCT/EP 99/05640

a. klassif IPK 7	IZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES C02F5/10 C02F1/56		
	ernationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifi	ikation und der IPK	·
		Ration and def in A	
	CHIERTE GEBIETE er Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)	)	
IPK 7	C02F		
Recherchiert	e aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, sowe	it diese unter die recherchierten Gebiete f	allen
		O de la	uebbo griffo)
Während de	r internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Nam	ne der Daterbarik und evil. Verwendete S	action actions and actions are actions and actions are actions and actions are actions are actions and actions are actions as a constant and actions are actions are actions are actions are actions as a constant actions are actions are actions as a constant actions are actions as a constant action actions are actions actions actions are actions actions actions actions are actions actions actions actions are actions actions actions actions actions actions actions are actions a
CAISWE	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe o	der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
. wiegonie			
Α	WO 97 39078 A (HENKEL KG) 23. Oktober 1997 (1997-10-23) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-12		
A	GB 1 584 170 A (PEROXID CHEMIE) 11. Februar 1981 (1981-02-11) Anspruch 27		
	itere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu	X Siehe Anhang Patentfamilie	
° Besonde "A" Veröff- aber "E" ältere: Anm: "L" Veröff- sche ande soil c ausg "O" Veröff eine "P" Veröff dem	enttichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist solokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen seldedatum veröffentlicht worden ist entlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erlinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer iren im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden eider die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie eführt) fentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht lentlichung, die vor dem internationalen Anmeidedatum, aber nach beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	kann nicht als auf erfinderischer Tätig werden, wenn die Veröffentlichung m Veröffentlichungen dieser Kategorie i diese Verbindung für einen Fachman "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselbe	nt worden ist und mit der irr zum Verständnis des der soder der ihr zugrundeliegenden utung; die beanspruchte Erlindung ichten werden utung; die beanspruchte Erlindung ickeit beruhend betrachtet it einer oder mehreren anderen n Verbindung gebracht wird und n naheliegend ist in Patentfamilie ist
	s Abschlusses der internationalen Recherche  26. November 1999	Absendedatum des internationalen R 07/12/1999	igo, igrofia la alta ko
Name und	Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2	Bevollmächtigter Bediensteter	
1	NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl,	Fouguier, J-P	

1

### INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Inter nales Aktenzeichen
PCT/EP 99/05640

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument			Datum der Veröffentlichung		itglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO	9739078	A	23-10-1997	DE	19614565 A	16-10-1997
				AU	2383697 A	07-11-1997
				BG	102828 A	31-08-1999
				CA	2252044 A	23-10-1997
				CZ	9803274 A	17-03-1999
				EP	0892838 A	27-01-1999
				PL	329242 A	15-03-1999
GB	1584170	Α	11-02-1981	DE	2629081 A	12-01-1978
				BE	856132 A	27-12-1977
				BR	7704208 A	21-03-1978
				CA	1102502 A	09-06-1981
				DE	2660742 C	26-05-1988
				DK	287377 A,B	, 30-12-1977
				FI	772018 A,B	
				FI	832886 A,B	, 11-08-1983
				FR	2356600 A	27-01-1978
				ΙT	1083432 B	21-05-1985
				JP	53003525 A	13-01-1978
				JP	1483114 C	27-02-1989
				JP	61218505 A	29-09-1986
				JP	63032326 B	29-06-1988
				NL	7706807 A	02-01-1978
				SE	440849 B	26-08-1985
				SE	7707117 A	30-12-1977